

**FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER**

**Patent number:** JP7109317  
**Publication date:** 1995-04-25  
**Inventor:** TAKAAI TOSHIO; KINOSHITA HIROBUMI; YAMAGUCHI KOICHI; MATSUDA TAKASHI  
**Applicant:** SHINETSU CHEMICAL CO  
**Classification:**  
- **international:** C08F216/14; C08F20/24; C08F30/08; C09D5/00; C09D129/10  
- **european:**  
**Application number:** JP19930281885 19931014  
**Priority number(s):** JP19930281885 19931014

**Abstract of JP7109317**

**PURPOSE:**To obtain a fluorine-containing copolymer, having excellent adhesion to various substrates without impairing excellent surface characteristics, capable of forming a coating film having durability and useful as various water or oil repellents, mold release agents, treating agents for artificial soil, protecting agents for outer walls of buildings, etc., and various industrial materials. **CONSTITUTION:**This fluorine-containing copolymer comprises a monomer mixture of (1) 50-99.9 pts.wt. polyfluoroalkylvinyl monomer with (2) 0.1-1.9 pts.wt. silicone-based vinyl monomer having at least one hydrolyzable group bound to silicon atom in the molecule and (3) 0-49.0 pts.wt. vinyl monomer copolymerizable with the component (1). The polyfluoroalkylvinyl monomer is, e.g. an acrylic or a methacrylic ester containing a fluoroalkyl group.

.....  
Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-109317

(43) 公開日 平成7年(1995)4月25日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 8 F 216/14            | MK Z  |        |     |        |
| 20/24                     | MMT   |        |     |        |
| 30/08                     | MNU   |        |     |        |
| // C 0 9 D 5/00           | P P G |        |     |        |
|                           | P S D |        |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

|           |                  |          |                                                              |
|-----------|------------------|----------|--------------------------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平5-281885      | (71) 出願人 | 000002060<br>信越化学工業株式会社<br>東京都千代田区大手町二丁目6番1号                 |
| (22) 出願日  | 平成5年(1993)10月14日 | (72) 発明者 | 鷹合 俊雄<br>群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10<br>信越化学工業株式会社シリコン電子材料<br>技術研究所内 |
|           |                  | (72) 発明者 | 木下 博文<br>群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10<br>信越化学工業株式会社シリコン電子材料<br>技術研究所内 |
|           |                  | (74) 代理人 | 弁理士 ▲高▼野 俊彦 (外1名)                                            |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素共重合体

(57) 【要約】

【目的】 優れた表面特性を阻害することなく、各種基材に対し優れた密着性を持つ、耐久性の有るコーティング膜を形成することができ、各種撥水、撥油剤や離型剤、人工土壌用処理剤、建物の外壁保護剤等、各種工業材料として有用な含フッ素共重合体を提供する。

【構成】 含フッ素共重合体は、(1) 50.0～99.9重量部のポリフルオロアルキルビニル単量体、(2) 0.1～1.9重量部の、分子中に少なくとも1個のケイ素原子に結合した加水分解可能な基を含有するシリコン系ビニル単量体、(3) 0～49.0重量部の、前記(1)成分と共重合可能なビニル系単量体の単量体混合物からなる。前記ポリフルオロアルキルビニル単量体は、例えばフルオロアルキル基含有アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである。



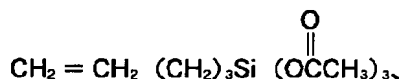
3

アルキル基含有ビニル単量体と共重合するためのビニル基とケイ素原子に結合した加水分解可能な基とを含有することが必要要件とされるものである。

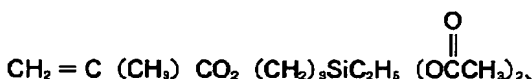
【0013】この加水分解可能な基としては、例えばアセトキシ基、オクタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシロキシ基、ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルケトオキシム基等のケトオキシム基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、イソプロペニルオキシ基、1-エチル-2-メチルビニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基等のアミノ基、ジメチルアミノキシ基、ジエチルアミノキシ基等のアミノキシ基、N-メチルアセトアミド基、N-エチルアセトアミド基、N-メチルベンズアミド基等のアミド基等を挙げることができるが、これらはこの加水分解性基自身がケイ素原子から外れて系外に飛散されるものでなければならぬので、電子的に安定なもの、立体障害性の大きいもの、加水分解後に高沸点物質を生成するものは避けるようにするのがよい。

【0014】従って、このシリコン系ビニル単量体としては、次式  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、

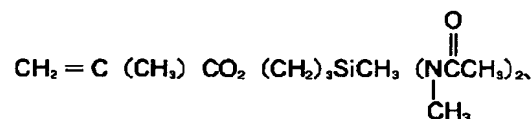
【化1】



【化2】

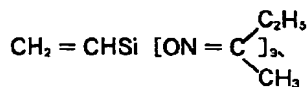


【化3】



$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3[\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiC}_6\text{H}_5[\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_2$ 、

【化4】



4

$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、

【化5】



$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、

【化6】



$\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3[\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_2$

で示されるもの、またはこれらの部分加水分解物などが例示される。

【0015】なお、このシリコン系ビニル単量体の共重合体中における成分比は、それが0.1重量%以下では得られる共重合体が十分な性能を示さず、1.9重量%を超えると架橋密度が高すぎてポリマーが脆くなり、重合反応中にゲル化するおそれもあるので、0.1~1.9重量%の範囲、より好ましくは0.5~1.5重量%とするのがよい。

【0016】つぎに、本発明の組成物を構成する共重合体の前記(3)成分としてのビニル系単量体は、この共重合体の皮膜の強度、硬度、基材への密着性、耐汚染性などを調節する目的で添加される任意成分であり、これにはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどのアクリレート、メタクリレート類、アトリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート、アビス(トリメチルシロキシ)メチルシリルプロピル(メタ)アクリレートなどのケイ素含有アクリレート、メタクリレート類、スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族系ビニル化合物、マレイン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸と炭素数1~18の1価アルコールとのジエステル類、マレイン酸無水物、n-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、β-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが例示されるが、これらは共重合体中に4.9重量%までの成分比となるようにすればよい。

【0017】本発明の組成物の主要成分となる共重合体は、上記した(1)~(3)成分としての単量体をラジカル反応開始剤を用いて溶液重合などの公知の方法で共重合させることによって得ることができる。このラジカル反応開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシドなどが例示される。

【0018】また、この反応はフッ素化アクリレートの含有量が多いために、メタキシレンヘキサフロリド、エフトップEFL-102（商品名、トーケムプロダクツ社製）などのようなフッ素系溶剤、または酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などのような有機溶剤中で行うのがよく、さらに場合によってはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級1価アルコールと前記溶剤との混合溶剤中、またはメルカプタン類などの連鎖移動剤の存在下で実施してもよい。

【0019】本発明の組成物は、通常は上記した共重合体の有機溶剤溶液として提供されるが、これにはテトラブトキシチタンなどのチタン化合物、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジアセテートなどの錫化合物のような硬化触媒を添加してもよい。

【0020】本発明の共重合体は、ガラス、繊維、紙、プラスチック、金属などの基材と容易にかつ強固に密着して硬化膜を形成する。この硬化膜は、共重合体中にフッ素原子が含まれていることから優れた撥水・撥油性を示し、かつ非粘着性である。従って、繊維・紙用撥水撥油、防汚コート材、外壁用保護剤、剥離紙、金型用離型剤などとして使用することができるという有用性を示す。なお、この適用に当っては、これをそのままクリヤーなコーティング剤として使用しても、あるいは顔料などを添加して使用してもよい。

【0021】

【実施例】次に、本発明の実施例を説明する。なお、実施例中の「部」とあるのは重量部を示す。

【0022】攪拌装置、不活性ガス導入口、還流冷却器及び温度計を取り付けた四ツ口フラスコに、メタキシレンヘキサフロリド23.5部及びアゾビスイソブチロニトリル0.5部とともに、次のA～Fの各式で表されるポ

リフルオロアルキルビニル単量体のいずれか一種又は二種と、次の(1) ビニルトリエトキシシラン（シラン1）又は(2) トリメトキシシラン（シラン2）と、任意成分として次のI～IVの各式で表されるビニル単量体のいずれかとをそれぞれ表1に示すような実施例1～7及び比較例1～7に対応する配合量で仕込み、窒素ガスを通気しながら60～70℃で5時間反応させ、ついでそのままの温度で15時間熟成した。

【0023】（ポリフルオロアルキルビニル単量体A～F）

A :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$

B :  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$

C :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

D :  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$

E :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$

F :  $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$

【0024】（シラン1、2）

(1) ビニルトリエトキシシラン

$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

(2) トリメトキシシラン

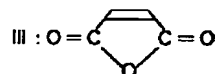
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

【0025】（ビニル系単量体I～IV）

I :  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$

II :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$

【化7】



IV :  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

【0026】

【表1】

| 例No. | ポリフルオロアルキル<br>ビニル単量体 |     |    |      |    |    | シラン |     | ビニル単量体 |      |     |    | 接触角 (度) |     |      | 沸騰後の<br>硬化被膜 |
|------|----------------------|-----|----|------|----|----|-----|-----|--------|------|-----|----|---------|-----|------|--------------|
|      | A                    | B   | C  | D    | E  | F  | 1   | 2   | I      | II   | III | IV | 初期      | pH4 | pH10 | pH4,10       |
| 実施例  | 1                    | 99  |    |      |    |    | 1   |     |        |      |     |    | 115     | 111 | 110  | 変化なし         |
|      | 2                    | 99  |    |      |    |    |     | 1   |        |      |     |    | 114     | 118 | 114  | "            |
|      | 3                    |     | 80 |      |    |    |     | 1   |        | 19   |     |    | 107     | 105 | 103  | "            |
|      | 4                    |     | 80 |      |    |    |     | 0.5 |        | 19.5 |     |    | 98      | 95  | 99   | "            |
|      | 5                    | 50  |    | 48.5 |    |    |     | 1.5 |        |      |     |    | 111     | 111 | 112  | "            |
|      | 6                    |     |    | 70   |    |    |     | 1   | 29     |      |     |    | 101     | 103 | 100  | "            |
|      | 7                    |     |    |      | 99 |    |     | 1   |        |      |     |    | 108     | 118 | 110  | "            |
| 比較例  | 1                    | 100 |    |      |    |    |     |     |        |      |     |    | 100     | —   | —    | 脱落           |
|      | 2                    | 70  |    |      |    |    |     |     | 30     |      |     |    | 105     | —   | —    | "            |
|      | 3                    |     |    |      | 70 |    |     |     | 30     |      |     |    | 100     | —   | —    | "            |
|      | 4                    | 50  |    |      |    | 45 |     |     |        |      | 5   |    | 106     | —   | —    | "            |
|      | 5                    | 50  |    |      |    |    |     |     | 50     |      |     |    | 83      | —   | —    | "            |
|      | 6                    | 70  |    |      |    |    |     |     |        |      |     | 30 | 89      | —   | —    | "            |
|      | 7                    |     |    |      |    | 50 | 50  |     |        |      |     |    | 77      | —   | —    | "            |

【0027】次に、この母液をメタキシレンヘキサフロ  
リドで固型分1%となるように希釈し、これを基材とし  
てのガラス板に塗布したのち、150℃で30分間熱処  
理を行った。次に、このガラス板をpH4及びpH10  
の標準緩衝液中で2時間煮沸し、水洗後、150℃で3  
0分乾燥させる。次に、煮沸試験前と後のガラス板につ  
いて、純水に対する接触角を測定した。その結果を表1  
に示した。

【0028】表1から判るように、各実施例ともpH4  
及びpH10の標準緩衝液中での煮沸後でも接触角がほ  
とんど変わらず、硬化被膜にも変化がなかったが、比較

例はいずれも硬化被膜が脱落した。このように、実施例  
の優位性が確認できた。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の含フッ素  
共重合体は、加水分解性基含有シリコン系ビニル単量  
体の導入により、優れた表面特性を阻害することなく、  
各種基材に対し優れた密着性を持つ、耐久性の有るコー  
ティング膜を形成する。従って、各種撥水、撥油剤や離  
型剤、人工土壌用処理剤、建物の外壁保護剤等、各種工  
業材料として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C09D 129/10

識別記号 庁内整理番号  
PFP

FI

技術表示箇所

(72)発明者 山口 浩一  
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72)発明者 松田 高至  
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内